



- (21) Aktenzeichen: P 39 23 283.2  
(22) Anmeldetag: 14. 7. 89  
(43) Offenlegungstag: 24. 1. 91

- ⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

- 74) Vertreter:  
von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;  
Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Schönwald, K.,  
Dr.-Ing.; Fues, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Böckmann  
gen. Dallmeyer, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 5000  
Köln

- (72) Erfinder:  
Friesendorf, Armin, 4000 Düsseldorf, DE; Kresse,  
Josef, Dipl.-Chem. Dr., 4049 Rommerskirchen, DE

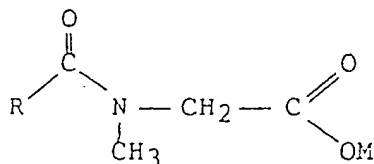
- ⑤4 Nitritfreie wäßrige Naßdressiermittel

Nitritfreies wäßriges Naßdressiermittel zur Verhinderung von Walzenverschmutzung und Korrosion des nachgewalzten Bleches, enthaltend eine Carbonsäure und ein Amin, dadurch gekennzeichnet, daß das nitritfreie wäßrige Naßdressiermittel aus

2 bis 20 Gew.-% mindestens einer 6 bis 20 C-Atome enthaltenden einwertigen oder einer 4 bis 12 C-Atome enthaltenden zweiwertigen aliphatischen und/oder aromatischen und/oder arylaliphatischen Carbonsäure,  
0 bis 10 Gew.-% Borsäure,  
0,1 bis 10 Gew.-% eines N-acylierten Derivates von N-Methylglycin der allgemeinen Formel

einem Amin, das mit den genannten Carbonsäuren in wäßriger Lösung ein Salz bildet und das in einer solchen Menge zugesetzt wird, daß der pH-Wert zwischen 8 und 11 beträgt und als Rest aus Wasser besteht.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Nachwalzen von Bandstahl unter Verwendung dieses wäßrigen Naßdressingmittels.



mit

R = gesättigt oder ungesättigt C<sub>11</sub>-C<sub>19</sub>-Alkyl und

M = H, Li, Na, K, Ammonium oder Alkanolammonium.

0 bis 5 Gew.-% eines Wasserhärte-komplexierenden Mittels.

0 bis 0,5 Gew.-% eines Parfüms.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft nitritfreie wäßrige Naßdressiermittel zur Verhinderung von Walzenverschmutzung und Korrosion des nachgewalzten (dressierten) Bleches, sowie ein Verfahren zum Nachwalzen (Dressieren) von Bandstahl unter Verwendung dieses Mittels.

Nach dem Kaltwalzen von Bandstahl in Gegenwart von Walzölemulsionen wird das erhaltene, in der Dicke reduzierte und walzharte Blech gegläht, um ihm wiederum eine gewisse Weichheit zu verleihen. Um diesem weichen Blech die erwünschten Verarbeitungseigenschaften zu verleihen, muß es anschließend noch nachgewalzt werden. Dieser Verfahrensschritt dient zur Erzeugung einer definierten Rauheit auf der Blechoberfläche, der Verbesserung der Planheit und der Unterdrückung der Bildung von Fließfiguren bei der Lagerung.

Das dabei eingesetzte Naßdressiermittel soll Schmutzablagerungen auf den Walzen, die sogenannte zulaufende Mattierung, verhindern und für eine gewisse Schmierung sorgen. Eine weitere wesentliche Forderung ist, daß die in das Band beim Aufrollen eingewickelte noch vorhandene wäßrige Lösung keine Korrosion oder Verfärbung des Bleches verursacht.

Bisher verwendete Naßdressiermittel enthalten meist anorganisches Nitrit, vielfach in Kombination mit Alkanolaminen, wie z. B. Mono-, Di- oder Triethanolamin.

WO 81/00 579 beschreibt ein Gemisch aus anorganischem Nitrit, dem Natriumsalz der Benzoesäure, Natriumcarbonat und gegebenenfalls einem Glykol. Die korrosionsinhibierende Wirkung wird hierbei im wesentlichen dem Natriumnitrit zugeschrieben.

JP-1 09 780 beschreibt ein Naßdressiermittel aus einer substituierten Benzoesäure, einem primären Amin und einer Carbonsäure.

Aus JP-0 46 719 ist ein Alkanolamin enthaltendes Gemisch bekannt, welches kein Natriumnitrit enthält.

Ebenfalls nitritfrei ist das Naßdressiermittel, welches in JP 57 151 700 beschrieben wird. Wesentlicher Bestandteil ist hier ein Partialester oder Salz einer Dicarbonsäure mit einem oxyalkylierten Amin.

Es handelt sich also um nitrithaltige, dafür aminfreie oder nitritfreie, dafür aminhaltige Mischungen, wobei letztere häufig aus Alkanolamin-Salzen von aromatischen oder aliphatischen Mono- und Dicarbonsäuren und deren Derivaten bestehen.

Aus Gründen des Umweltschutzes und der Arbeitshygiene sind nitrithaltige Mittel unerwünscht. Besonders kritisch sind hierbei jedoch Kombinationen von Nitrit und Aminen durch die Gefahr der Nitrosaminbildung. Da die Naßdressiermittel zur Anwendung auf das Blech aufgesprüht werden, wobei sie sich in der das Walzgerüst umgebenden Luft in Form eines feinen Nebels verteilen (Aerosolbildung), können sie durch das Betriebspersonal eingeatmet werden.

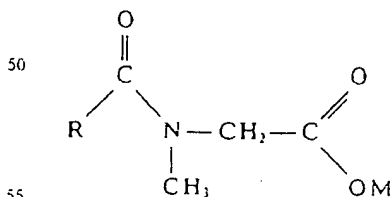
Die nitritfreien Lösungen sind dagegen nicht in der Lage, bei naß aufgewickelten Bändern einen ausreichenden Korrosionsschutz zu gewährleisten.

Aus den beschriebenen Umständen ergibt sich die Aufgabe, ein nitritfreies Naßdressiermittel bereitzustellen, welches hinsichtlich seiner korrosionsinhibierenden Wirkung bei der Lagerung von Bandstahl den nitrithaltigen Gemischen nicht nachsteht. Gleichzeitig soll die Walze von Verunreinigungen oder Ablagerungen freigehalten werden. Die erhaltenen Gemische sollen zudem physiologisch unbedenklich und zur Anwendung in einem Verfahren zum Nachwalzen von Bandstahl geeignet sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein nitritfreies wäßriges Naßdressiermittel zur Verhinderung von Walzenverschmutzung und Korrosion des nachgewalzten Bleches, das eine Carbonsäure und ein Amin enthält, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß das nitritfreie wäßrige Naßdressiermittel aus 2 bis 20 Gew.-% mindestens einer 6 bis 20 C-Atome enthaltenden einwertigen oder einer 4 bis 12 C-Atome enthaltenden zweiwertigen aliphatischen und/oder aromatischen und/oder arylaliphatischen Carbonsäure,

0 bis 10 Gew.-% Borsäure,

0,1 bis 10 Gew.-% eines N-acylierten Derivates von N-Methylglycin der allgemeinen Formel



mit

R = gesättigt oder ungesättigt C<sub>11</sub> - C<sub>19</sub>-Alkyl und

M = H, Li, Na, K, Ammonium oder Alkanolammonium,

0 bis 5 Gew.-% eines Wasserhärte-komplexierenden Mittels,

0 bis 0,5 Gew.-% eines Parfüms,

einem Amin, das mit den genannten Carbonsäuren in wäßriger Lösung ein Salz bildet und das in einer solchen Menge zugesetzt wird, daß der pH-Wert zwischen 8 und 11 beträgt und als Rest aus Wasser besteht.

Besonders geeignet sind Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit einer Anzahl von Kohlenstoffatomen zwischen 8 und 12, wobei insbesondere Gemische einer Mono- und Dicarbonsäure im Verhältnis 1 : 10 bis 10 : 1 eingesetzt werden können.

Typische Vertreter der Monocarbonsäuren sind 2-Ethylhexansäure, Laurinsäure, Isooctansäure, Benzoesäure, 3-Nitrobenzoesäure, 3-Aminobenzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure, Zimtsäure und insbesondere Isononansäure.

re.

Vertreter für Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Azelainsäure, Isebazinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und insbesondere Sebazinsäure.

Borsäure, die als Konservierungsmittel zugesetzt werden kann, wird vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-% eingesetzt.

Bevorzugte Derivate des N-acylierten N-Methyl-glycins (N-Acylsarkosin) sind Oleoyl-N-methylglycin (Sarkosyl O<sup>®</sup>, Ciba Geigy) oder Lauroyl-N-methylglycin (Sarkosyl L<sup>®</sup>, Ciba Geigy), deren Wirkung als temporäre Korrosionsschutzmittel bekannt ist. Neben der freien Säure können auch die durch Neutralisation mit Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxiden, Aminen oder Alkanolaminen erhaltenen Salze eingesetzt werden.

Zur Komplexierung der Wasserhärte kann erfindungsgemäß das Natrium- oder Kaliumligninsulfonat Verwendung finden. Es können aber auch andere übliche Substanzen zur Komplexierung der Wasserhärte Verwendung finden, beispielsweise die hierfür bekannten Phosphonsäuren, wie 2-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS) oder Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) (EDTP). Solche Verbindungen werden vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-% eingesetzt.

Zur Vermeidung eines eventuell auftretenden unangenehmen Geruchs kann dem Naßdressiermittel ein Parfüm zugegeben werden, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 Gew.-%.

Die Zugabe des Amins erfolgt zur Neutralisation der eingesetzten Carbonsäuren. Die durch Zusatz des Amins alkalisierte Lösung hat erfindungsgemäß vorzugsweise einen pH-Wert von 9 bis 10.

Als Amin werden vorzugsweise Gemische aus Di- oder Trialkanolaminen, insbesondere Di- und Triethanolamin eingesetzt. Das Verhältnis von Di- zu Triethanolamin beträgt dabei zwischen 1 : 5 und 5 : 1, vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 1 : 2. In der Regel ergibt ein Verhältnis von 1 : 1 eine optimale Mischung.

Eine typische Zusammensetzung für ein Naßdressiermittel besteht erfindungsgemäß aus 8 bis 15 Gew.-% einer Mono- und/oder Dicarbonsäure, 0 bis 5 Gew.-% Borsäure, 1 bis 5 Gew.-% Oleoyl-N-methylglycin (Sarkosyl O<sup>®</sup>), 0 bis 2 Gew.-% Natrium- oder Kaliumligninsulfonat, 0 bis 0,1 Gew.-% Parfüm, 15 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus Di- und Trialkanolamin im Verhältnis von 2 : 1 bis 1 : 1 und als Rest aus Wasser.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Nachwalzen von Bandstahl unter Verwendung des erfindungsgemäßen Naßdressiermittels, welches, bevor das Band in den Walzspalt eintritt, auf die Oberfläche dieses Bandes aufgetragen und in einer Anwendungskonzentration von 1 bis 10 Gew.-% eingesetzt wird. Vorzugsweise wird auf eine Anwendungskonzentration von 3 bis 8 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-%, verdünnt.

Zur Prüfung des Korrosionsschutzes der erfindungsgemäßen Naßdressiermittel im Labor wurden trocken-dressierte Feinbleche (Typ R, Dicke 0,8 mm, 3 × 5 inch, ASTM D 609.1B, The Q-Panel Company, Cleveland, Ohio) mit definierten, unbehandelten Oberflächen in eine 5 gew.-%ige Behandlungslösung getaucht, welche durch Verdünnung des Konzentrats mit einem Gemisch aus vollentsalztem Wasser und Trinkwasser im Verhältnis 90 : 10 erhalten wurde. Dann wurden jeweils zwei dieser Bleche zusammengepreßt und naß in handelsübliche Aluminiumfolie eingewickelt und bei Raumtemperatur gelagert. Nach jeweils 1, 2, 3, 4 und 5 Wochen wurden die Innenseiten der Bleche auf Korrosion und Verfärbung geprüft.

Zur Prüfung des Korrosionsschutzes und der verschmutzungsverhindernden Wirkung der erfindungsgemäßen Naßdressiermittel unter praktischen Betriebsbedingungen wurden die Lösungen mittels Spritzdüsen vor dem Walzspalt aufgetragen, die Bänder naß aufgewickelt und nach mehrtägiger bis mehrwöchiger Zwischenlagerung auf den Zustand der Oberfläche hin betrachtet.

Während des Betriebs wurde das Ausmaß der Verunreinigung der Walzen begutachtet. In allen Fällen war das in Gegenwart des erfindungsgemäßen Naßdressiermittels gewalzte Bandmaterial nach der angegebenen Zeit in optisch einwandfreiem Zustand, zeigte also keine Korrosion und keine Verfärbung. Die Oberflächen der Walzen wiesen keine feststellbaren Verunreinigungen auf.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele erläutert.

### Beispiele

Konzentratmischungen 1 bis 3 beziehen sich auf handelsübliche Naßdressiermittel, welche zum Vergleich mit aufgeführt wurden. Beispiele 4 bis 8 betreffen die erfindungsgemäßen Konzentrate, wobei Beispiel 8 als Betriebsversuch durchgeführt wurde, bei dem die Mischung in der angegebenen Konzentration im Dressiergerüst vor dem Walzspalt auf das Feinband gesprüht wurde. Sofort nach dem Dressieren wurde das Feinband naß aufgewickelt. Die Prüfung des Bandstahls auf optisch einwandfreiem Zustand erfolgte jeweils nach 2 Tagen bzw. 2 Wochen bzw. 4 Wochen.

Die Bewertung der Korrosion in den Laborversuchen (Stapeltest) erfolgte dabei nach folgender Einstufung:

- 0 = rost- und verfärbungsfrei,
- 1 = geringe Verfärbung,
- 2 = ca. 10% Flächenrost,
- 3 = ca. 40 bis 50% Flächenrost und
- 4 = 80 bis 100% Flächenrost.

Tabelle

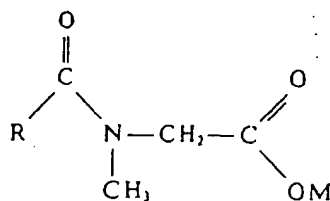
5	Mischung (Konzentrat)	Inhaltsstoffe (in Gew.-%)	pH-Wert (Konzentrat)	Anwendungskonz. (g/l)	Korro- sions- grad
10	1 VR 6351-16 (Henkel)	23% Na-Nitrit 7% Triethanolamin 3% Maleinsäuremonoisoctylamid 67% Wasser	—	50 (5%)	0
15	2 VR 6351-23 (Henkel)	10% Na-Nitrit 20% Isophthalsäure 26% Diethanolamin 2% Ligninsulfonat 42% Wasser	—	20 (2%)	0
20	3	10% Na-Nitrit 14% Azelainsäure 11% Natronlauge 50% 65% Wasser	—	50 (5%)	0
25	4	7% Isophthalsäure 7% Sebazinsäure 14% Diethanolamin 14% Triethanolamin 5% Sarkosyl O® 53% Wasser	9,1	20 (2%)	0
30	5	10% Zimtsäure 5% Borsäure 20% Diethanolamin 15% Triethanolamin 1% Sarkosyl O® 49% Wasser	9,6	20 (2%)	0
35	6	10% p-tert.-Butylbenzoesäure 5% Borsäure 4% Isononansäure 20% Diethanolamin 10% Triethanolamin 1% Sarkosyl O® 50% Wasser	9,8	20 (2%)	0
40	7	10% 3-Nitrobenzoesäure 5% Borsäure 4% Isononansäure 20% Diethanolamin 10% Triethanolamin 1% Sarkosyl O® 50% Wasser	9,4	20 (2%)	0
50	8	5% Sebazinsäure 4% Isononansäure 1% Borsäure 10% Triethanolamin 10% Diethanolamin 2% Sarkosyl O® 1% Ligninsulfonat 67% Wasser	8,9	30 (3%)	0*)
60	*) Im zusätzlichen Betriebsversuch wurden hierbei keinerlei Verunreinigungen auf den Walzen festgestellt, der Bandstahl war in einwandfreiem Zustand.				

## Patentansprüche

- 65 1. Nitritfreies wäßriges Naßdressiermittel zur Verhinderung von Walzenverschmutzung und Korrosion des nachgewalzten Bleches, enthaltend eine Carbonsäure und ein Amin, dadurch gekennzeichnet, daß das nitritfreie wäßrige Naßdressiermittel aus
- 2 bis 20 Gew.-% mindestens einer 6 bis 20 C-Atome enthaltenden einwertigen oder einer 4 bis 12 C-Atome enthaltenden zweiwertigen aliphatischen und/oder aromatischen und/oder arylaliphatischen Carbonsäure,

0 bis 10 Gew.-% Borsäure,

0,1 bis 10 Gew.-% eines N-acylierten Derivates von N-Methylglycin der allgemeinen Formel



mit

R = gesättigt oder ungesättigt C<sub>11</sub> - C<sub>19</sub>-Alkyl und

M = H, Li, Na, K, Ammonium oder Alkanolammonium,

0 bis 5 Gew.-% eines Wasserhärte-komplexierenden Mittels,

0 bis 0,5 Gew.-% eines Parfüms,

einem Amin, das mit den genannten Carbonsäuren in wäßriger Lösung ein Salz bildet und das in einer solchen Menge zugesetzt wird, daß der pH-Wert zwischen 8 und 11 beträgt und als Rest aus Wasser besteht.

2. Naßdressiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Mono- und/oder Dicarbonsäure 8 bis 12 beträgt.

3. Naßdressiermittel nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch einer Mono- und Dicarbonsäure im Verhältnis 1 : 10 bis 10 : 1 eingesetzt wird.

4. Naßdressiermittel nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Monocarbonsäure 2-Ethylhexansäure, Laurinsäure, Isooctansäure, Benzoesäure, 3-Nitrobenzoesäure, 3-Aminobenzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure, Zimtsäure und insbesondere Isononansäure eingesetzt wird.

5. Naßdressiermittel nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Dicarbonsäure Adipinsäure, Azelainsäure, Isebazinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und insbesondere Sebazinsäure eingesetzt wird.

6. Naßdressiermittel nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an Borsäure 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt.

7. Naßdressiermittel nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als N-acyliertes Derivat von N-Methylglycin Oleoyl-N-methylglycin oder Lauroyl-N-methylglycin oder das Salz davon eingesetzt wird.

8. Naßdressiermittel nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Wasserhärte-komplexierendes Mittel 2-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Ethylendiamintetra(methylenphosphonsäure) und insbesondere Natrium- oder Kaliumligninsulfonat eingesetzt wird.

9. Naßdressiermittel nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Parfüms 0,1 Gew.-% beträgt.

10. Naßdressiermittel nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin in einer solchen Menge zugesetzt wird, daß der pH-Wert der Lösung 9 bis 10 beträgt.

11. Naßdressiermittel nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Amin ein Gemisch aus Di- und Trialkanolamin, insbesondere Di- und Triethanolamin, im Verhältnis von 1 : 5 bis 5 : 1, vorzugsweise von 2 : 1 bis 1 : 2 eingesetzt wird.

12. Naßdressiermittel nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Amin ein Gemisch aus Di- und Trialkanolamin im Verhältnis von 1 : 1 eingesetzt wird.

13. Naßdressiermittel nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es aus

8 bis 15 Gew.-% einer Mono- und/oder Dicarbonsäure,

0 bis 5 Gew.-% Borsäure,

1 bis 5 Gew.-% Oleoyl-N-methylglycin,

0 bis 2 Gew.-% Natrium- oder Kaliumligninsulfonat,

0 bis 0,1 Gew.-% Parfüm,

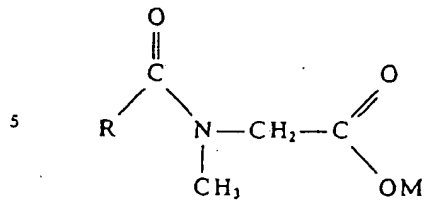
15 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus Di- und Trialkanolamin im Verhältnis von 2 : 1 bis 1 : 1 und als Rest Wasser besteht.

14. Verfahren zum Nachwalzen von Bandstahl unter Verwendung eines wäßrigen Naßdressiermittels, welches, bevor das Band in den Walzspalt eintritt, auf die Oberfläche dieses Bandes aufgetragen wird, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Mittel aus

2 bis 20 Gew.-% mindestens einer 6 bis 20 C-Atome enthaltenden einwertigen oder einer 4 bis 12 C-Atome enthaltenden zweiwertigen aliphatischen und/oder aromatischen und/oder arylaliphatischen Carbonsäure,

0 bis 10 Gew.-% Borsäure,

0,1 bis 10 Gew.-% eines N-acylierten Derivates von N-Methylglycin der allgemeinen Formel



10 mit

R = gesättigt oder ungesättigt C<sub>11</sub>—C<sub>19</sub>-Alkyl und

M = H, Li, Na, K, Ammonium oder Alkanolammonium,

0 bis 5 Gew.-% eines Wasserhärte-komplexierenden Mittels,

0 bis 0,5 Gew.-% eines Parfüms, sowie

15 einem Amin, das mit den genannten Carbonsäuren in wäßriger Lösung ein Salz bildet und das in einer solchen Menge zugesetzt wird, daß der pH-Wert zwischen 8 und 11 beträgt und als Rest aus Wasser besteht, in einer Anwendungskonzentration von 1 bis 10 Gew.-% verwendet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Anwendungskonzentration 3 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 5 Gew.-% beträgt.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65